

TI Crack- and heat-resistant bismaleimide-modified rubber compositions for tires

IN Kondo, Hitoshi; Maeda, Shu; Morita, Koichi

PA Bridgestone Corp., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 6 pp.

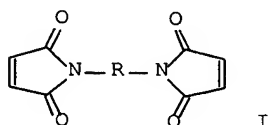
CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

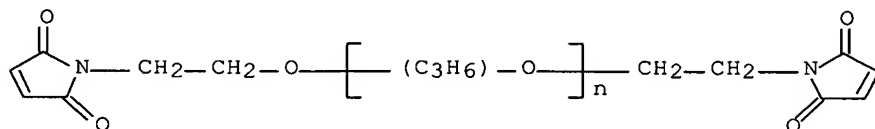
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 63286445	A2	19881124	JP 1987-121312	19870520
PRAI	JP 1987-121312		19870520		
GI					



AB Title compns., useful for tire treads, contain natural and/or synthetic rubbers 100, S 0.2-6, and bismaleimides I [R = (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, (branched) hydrocarbon contg. .gtoreq.1 ether linkage; n .gtoreq.7] 0.1-10 parts. Thus, SBR rubber 100, C black 65, arom. oil 37.5, stearic acid 1, Nocrac 6C 1, ZnO 3, vulcanization accelerators 2.5, S 0.7, and I [R = (CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>](II) 2.16 parts were blended and vulcanized to give a rubber with blowouttemp. 205.degree., vs. 192.degree. for the rubber prepd. similarly using N,N'-m-phenylenebismaleimide instead of II.

CN Poly[oxy(methyl-1,2-ethanediyl)], .alpha.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethyl]-.omega.-[2-(2,5-dihydro-2,5-dioxo-1H-pyrrol-1-yl)methylethoxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



2 ( D1-Me )

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭63-286445

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)11月24日

C 08 L 7/00

C 08 K 5/34

C A B

K D M

A-6845-4J

C 08 L 21/00

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 改良されたゴム組成物

⑯ 特 願 昭62-121312

⑰ 出 願 昭62(1987)5月20日

⑱ 発 明 者 近 藤 均 東京都東村山市栄町3-1-27-307

⑲ 発 明 者 前 田 周 東京都小平市小川東町3-5-5

⑳ 発 明 者 森 田 浩 一 東京都小平市小川東町3-5-5

㉑ 出 願 人 株式会社ブリヂストン 東京都中央区京橋1丁目10番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 鈴木 悦郎

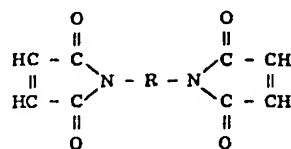
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

改良されたゴム組成物

## 2. 特許請求の範囲

天然ゴム及び／又は合成ゴムからなるゴム100重量部に対して、加硫剤として硫黄0.2～6重量部、及び一般式



(ここで、Rは $\text{--CH}_2\text{--}_n$ 、少なくとも1つのエーテル結合を含有し、側鎖を有してもよい直鎖状炭化水素を表わし、 $n$ は7以上の整数)

で表わされるビスマレイミド化合物0.1～10重量部を配合することを特徴とする改良されたゴム組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はゴム組成物に関し、詳しくは耐熱性や

亀裂成長性などが著しく改良されたゴム組成物に関するものである。

最近、自動車の性能向上や高速道路網の発達に伴ない、高運動性能を備えた空気入りタイヤの要求が強まり、特にグリップ性能は重要な要求特性であり、加速性能やブレーキ性能に代表される。したがってこれらの特性が高いタイヤほどより高速でかつより正確に走行することができる。

従来、高グリップ性能を得るためには、トレッドゴム組成物にポリマーとして高スチレン含有率のスチレン-ブタジエン共重合ゴム(ガラス転移温度の高いゴム)を選択するか、またはオイル及びカーボンブラックを高充填した配合系を選択する必要があり、トレッドゴム組成物のヒステリシスロスが大きくなることが必要であった。このため、タイヤが高速で走行する場合、ヒステリシスロスのためタイヤが発熱し、高速走行時のタイヤ温度上昇に伴ないトレッドゴムにブロー(blow)が発生し、ゴム弾性が失われ、グリップ性能や耐摩耗性能が著しく低下してしまういわゆるプロ

ーアウト(blow-out)現象を引き起すといった欠点があった。

上記欠点を解決するために、本発明者らの一人が特開昭61-238501号公報にて、m-フェニレンビスマレイミドやヘキサメチレンビスマレイミドなどを、特定量の硫黄、加硫促進剤と併用するとブローアウトが改良されることを提案した。しかしながらこれらのビスマレイミドは確かにブローアウト性は改良されるが、グリップ性がやや低下してしまうといった欠点があり、グリップ性と耐熱性の両立は未だ達成されていない。

一方、空気入りタイヤは一般にスチールコードなどの補強材で構成されているベルト層やカーカス層を備えているが、トレッド部の耐熱性を改良していくと、高速走行時にタイヤの内部、特にベルト層などが発熱によって破壊されてしまうといった現象がある。このため本発明者らは、前記ビスマレイミドを例えばベルトコーティングゴムに配合し検討したが、確かにブローアウト性は改良されるが、耐亀裂成長性が悪化し、ベルト端部セ

パレーションといった故障を引き起こす欠点があった。

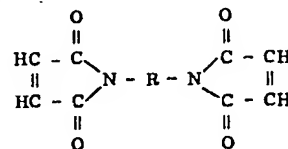
〔発明が解決しようとする問題点〕

このように従来のビスマレイミドを配合したゴム組成物では、自動車の性能向上に対応することが難しく、特にグリップ性能と耐熱性を同時に改良し、あるいは亀裂成長性と耐熱性を同時に改良することができなかった。本発明は、これら問題点を解決することを目的とする。

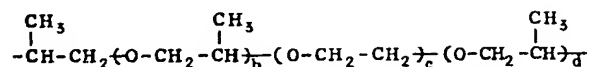
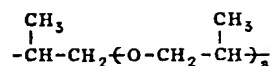
〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、上記欠点を改善することを目的として鋭意検討した結果、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は天然ゴム及び／又は合成ゴムからなるゴム100重量部に対し、加硫剤として硫黄0.3～6重量部及び一般式



ジオキサドデカン-1,12-ビスマレイミド、及びRが次の一般式



(ここでaは2～35、b+dは2～5、cは8～16)

で表わされるビスマレイミドなどであり、単独であっても2種以上を併用してもよい。このうち特にRに少くとも1つのエーテル結合を有する化合物が好ましい。配合量はゴム100重量部に対して0.1～10重量部である。0.1重量部未満では添加の効果がなく、10重量部を越えるともはや増量効果は期待できず好ましくない。

本発明において、上記ビスマレイミドに硫黄を併用して使用するが、その配合量は0.2～6重量部である。配合量が0.2重量部未満では添加の効果がなくしかもビスマレイミドの架橋が遅延するため好ましくなく、6重量部を越えるとグリップ

(ここで、Rは $-(\text{CH}_2)_n-$ 、少なくとも1つのエーテル結合を有し、側鎖を有していてもよい直鎖状炭化水素を表わし、nは7以上の整数)

で表わされるビスマレイミド化合物0.1～10重量部を配合することを特徴とするゴム組成物に関する。

本発明において使用するゴムは天然ゴム、合成ポリイソプレンゴム、スチレン-ブタジエン共重合ゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム等であり、これらは単独であっても2種以上併用してもかまわない。

本発明において使用するビスマレイミドの具体例としては、Rが $-(\text{CH}_2)_n-$ の例としてN,N'-1,8-オクタメチレンビスマレイミド、N,N'-1,10-デカメチレンビスマレイミド、N,N'-1,12-ドデカメチレンビスマレイミド、N,N'-テトラデカ-1,14-メチレンビスマレイミド、及びN,N'-1,19-ノナデカメチレンビスマレイミド、またRが少くとも1つのエーテル結合を有する例としてN,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド、N,N'-4,9-

性能等が低下するため好ましくない。

本発明のゴム組成物においては、カーボンブラックやシリカ等の充填剤、アロマオイル等の軟化剤や加硫剤、加硫促進剤、加硫促進助剤、老化防止剤等、通常ゴム工業で使用される配合剤を、通常の配合量で適宜配合することができる。

また、本発明のゴム組成物は、タイヤを始めとして、コンベヤベルト、ホース等のゴム製品、特にスチールコードを被覆するゴム組成物として好適に使用される。

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。

#### 合成例1 N,N'-1,6-ヘキサメチレンビスマレイミド

攪拌機、温度計、還流冷却器および滴下ロートを設置した500 mlの四つ口丸底フラスコに予めN<sub>2</sub>ガスにてフラスコ内の空気を置換した後、無水マレイン酸50 gおよびN,N-ジメチルアセトアミド130 mlを入れ攪拌機を作動させて無水マレイン酸を溶解した。次にこの溶液に1,6-ヘキサメチレンジアミン29 gをN,N-ジメチルアセトアミド130 mlに溶解した溶液を滴下ロートから

ンビスマレイミドを得た。収量は57.1 g、収率76%で融点102~107℃であった。

#### 合成例3 N,N'-1,10-デカメチレンビスマレイミド

無水マレイン酸50 gを130 mlのN,N-ジメチルアセトアミドに溶解した溶液に、1,6-ヘキサメチレンジアミンの代りに1,10-デカメチレンジアミン43 gを、更にN,N-ジメチルアセトアミド180 mlを加えて溶解した溶液を使用した他は合成例1に準じてN,N'-1,10-デカメチレンビスマレイミドを得た。収量は62.0 g、収率76%で、融点は97.5~106℃であった。

#### 合成例4 N,N'-1,12-ドデカメチレンビスマレイミド

無水マレイン酸50 gを130 mlのN,N-ジメチルアセトアミドに溶解した溶液に、1,6-ヘキサメチレンビスマレイミドの代りに1,12-ドデカメチレンジアミン50 gを、更にN,N-ジメチルアセトアミド220 mlを加えて溶解した溶液を使用した他は合成例1に準じてN,N'-1,12-ドデカメチレンビスマレイミドを得た。収量は73.2 g、収率84%で、融点109~112℃であった。

徐々に滴下した。この間、反応液の温度を25℃に保持するためフラスコは氷水に浸した。滴下終了後、反応温度25℃で15時間攪拌を続けた後、ステアリン酸コバルト5.0 gを加えて昇温し、60℃に保持して無水酢酸102 gを滴下ロートから30分かけて徐々に滴下した。その後反応温度60℃で2時間攪拌を続けた。次に反応液を室温まで冷却した後充分に攪拌している500 mlの氷水中へ徐々に投入し沈殿を生成せしめ、沈殿を吸引ろ過し、さらに充分に水洗して乾燥した。得られたN,N'-1,6-ヘキサメチレンビスマレイミドの収量は47.6 g、その収率は69%で融点は134~137℃であった。

#### 合成例2 N,N'-1,8-オクタメチレンビスマレイミド

無水マレイン酸50 gを130 mlのN,N-ジメチルアセトアミドに溶解した溶液に、1,6-ヘキサメチレンジアミンの代りに1,8-オクタメチレンジアミン36 gを、更にN,N-ジメチルアセトアミド150 mlを加えて溶解した溶液を使用した他は合成例1に準じてN,N'-1,8-オクタメチレ

#### 合成例5 N,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド

合成例1と同様にN<sub>2</sub>ガスにて置換した500 mlの四つ口の丸底フラスコに無水マレイン酸45 gおよびN,N-ジメチルアセトアミド140 mlを入れ攪拌して無水マレイン酸を溶解した。次にフラスコを氷水浴に浸し、反応液を20℃に保持して、4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミン35.2 gを徐々に滴下し、滴下終了後、温度20℃で1.5時間攪拌を続けた。その後ステアリン酸コバルト3 g、および無水酢酸49 gを加えて昇温し反応温度70℃で3時間攪拌を続けた。ついで減圧下に70℃で反応液を濃縮し30分間で110 mlの副生した酢酸およびN,N-ジメチルアセトアミドを留去し、室温まで冷却した。その後反応液を2 lの分液ロートに予め入れている水300 ml中に投入し、トルエン300 mlを加えて抽出操作を行い、トルエン相を充分に水洗した後、減圧下、50℃でトルエンを完全に留去して目的物を得た。収量は47.7 g、収率は71%で、融点は69~78

でであった。

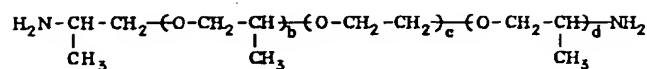
合成例 6 N,N'-4,9-ジオキサデカン-1,12-  
ビスマレイミド

無水マレイン酸 45 g を N,N-ジメチルアセトアミド 140 ml に溶解した溶液に、4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミンの代りに 4,9-ジオキサデカン-1,12-ジアミン 40.8 g を滴下した他は合成例 5 に準じて N,N'-4,9-ジオキサデカン-1,12-ビスマレイミドを得た。収量 53.5 g、収率 74% で、融点は 47.5~56℃ であった。

合成例 7 ビスマレイミド A

無水マレイン酸 45 g を N,N-ジメチルアセトアミド 160 ml に溶解した溶液に、4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミンの代りに Jeffermin D-230 (Texaco Chem. 製) 注 1 45.0 g を滴下した他は合成例 5 に準じて液状のビスマレイミド A を得た。収量 51.9 g、収率 68% であった。

(注 3)



ここで b + d は約 3.5、c は約 13.5

実施例 1~8、比較例 1~3

第 1 表に示した配合内容による各種ゴム組成物を作成し、加硫後、ブローアウト性を評価した。次いでこれらゴム組成物をタイヤサイズ 195/60 HR 14 のトレッドに使用して、高速性能を評価した。結果を第 1 表に示した。

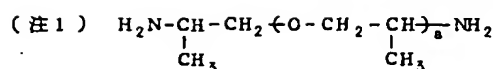
尚、評価方法は以下の通りである。

ブローアウト性

グッドリッチ式フレクソメーターを用い ASTM D-623-58 の方法 A に準拠して行ない、サンプルがブローアウトした時の温度を評価。

高速性能(グリップ性能)

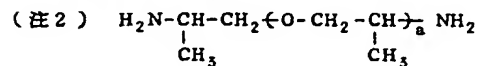
サーキット(1周 2.04 km)を実車走行を行うことによりラップタイムの実測、及び高速走行時のフィーリング並びに試験後の外観観察によって行った。



ここで a は約 2.6

合成例 8 ビスマレイミド B

無水マレイン酸 45 g を N,N-ジメチルアセトアミド 200 ml に溶解した溶液に、4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミンの代りに Jeffermin D-400 (Texaco Chem. 製) 注 2 79.9 g を滴下した他は合成例 5 に準じて液状のビスマレイミド B を得た。収量 78.8 g、収率 73% であった。



ここで a は約 5.6

合成例 9 ビスマレイミド C

無水マレイン酸 45 g を N,N-ジメチルアセトアミド 300 ml に溶解した溶液に 4,7-ジオキサデカン-1,10-ジアミンの代りに Jeffermin ED-600 (Texaco Chem. 製) 注 3 174.5 g を滴下した他は合成例 5 に準じて液状のビスマレイミド C を得た。収量 144 g、収率 74% であった。

なお、サーキット走行時のフィーリングは駆動、制動特性、ハンドル応答性、操舵時の路面グリップ特性及びスリップ限界を越えてからのコントロール性を総合評価したもので、比較例 1 を 100 として指数表示した。値が大なる程良好。

第 1 表より、本発明のゴム組成物は比較例に対してブローアウト温度が高くしかも高速性能(グリップ性)も同時に改良されており、特にブリッヂがメチレン鎖の場合は炭素数が 10 以上で特に好ましく、更にエーテル結合を含有する直鎖の場合は更に耐熱性と高速性能が改良されていることがわかる。

第 1 表

	比較例			実施例							
	1	2	3	1	2	3	4	5	6	7	8
スチレン-ブタジエン共重合体ゴム	100										
カーボンブラック HAF	65										
アロマオイル	37.5										
ステアリン酸	1										
ノクラック 6 C <sup>*1</sup>	1										
亜鉛華	3										
促進剤 DPG	0.5										
# DM	1.0	1.0									
# NOBS		1.0									
硫 黄	1.5	0.7									
N,N'-m-フェニレンビスマレイミド	2.0										
N,N'-1,6-ヘキサメチレンビスマレイミド			2.06								
N,N'-1,8-オクタメチレンビスマレイミド				2.16							
N,N'-1,10-デカメチレンビスマレイミド					2.27						
N,N'-1,12-ドデカメチレンビスマレイミド						2.37					
N,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド							2.51				
N,N'-4,9-ジオキサデカン-1,12-ビスマレイミド								2.61			
ビスマレイミド A <sup>*2</sup>									3.13		
# B <sup>*3</sup>										5.95	
# C <sup>*4</sup>											8.0
ブローアウト温度 ℃	185	192	202	205	208	208	212	215	214	215	209
高速性能	100	90	95	102	108	109	111	114	115	114	108

\* 1 大内新興化学    \* 2 合成例 7    \* 3 合成例 8    \* 4 合成例 9

## 実施例 9 ~ 13、比較例 4 ~ 6

第 2 表に示した配合内容による各種ゴム組成物を作成し、加硫後、亀裂成長性を評価した。結果を第 2 表に示した。

尚、評価法は以下の通りである。

## 亀裂成長性

厚さ 2 mm の加硫ゴムシートに初期傷 0.3 mm を入れ、回転数 300 rpm でくり返し 30 分の定伸張を与えた。一定時間後の亀裂成長速度を評価し、比較例 4 を 100 として指数で示した。値が大なる程、亀裂成長性が良好なことを示す。

第 2 表より本発明のゴム組成物は亀裂成長性が著しく改善されており、特にメチレン鎖の炭素数が 10 以上と、更にエーテル結合を含有する直鎖はより好ましいことがわかる。

第 2 表

	比 較 例			実 施 例				
	4	5	6	9	10	11	12	13
天然ゴム	100	}						
カーボンブラック ISAF	50							
アロマオイル	10							
ステアリン酸	3							
ノクラック 6 C	1							
亜鉛華	5	}						
促進剤 CZ	1.0							
「 DM	—							
硫 黄	2.0	}						
N,N'-m-フェニレンビスマレイミド	1.0							
N,N'-1,6-ヘキサメチレンビスマレイミド			103					
N,N'-1,8-オクタメチレンビスマレイミド				108				
N,N'-1,10-デカメチレンビスマレイミド					113			
N,N'-1,12-ドデカメチレンビスマレイミド						125		
N,N'-4,5-ジオキサオクタン-1,8-ビスマレイミド							130	
N,N'-4,7-ジオキサデカン-1,10-ビスマレイミド								157
亀裂成長性	100	53	71	105	125	146	137	182